

JANG et al  
BSKBLP  
703-205-8000  
February 25, 2004  
3811-01397  
1 OF 1



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0063229  
Application Number

출원년월일 : 2003년 09월 09일  
Date of Application SEP 09, 2003

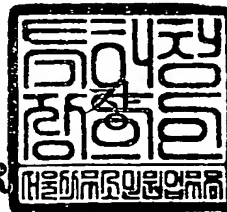
출원인 : 삼성전자주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2004 년 01 월 28 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.09.09
【발명의 명칭】	화합물 반도체 나노결정의 표면 처리를 통한 양자효율 향상
【발명의 영문명칭】	Improvement of Quantum Efficiency by Surface Treatment of Compound Semiconductor Nanocrystals
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2000-033491-4
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2000-033492-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장은주
【성명의 영문표기】	JANG, Eun Joo
【주민등록번호】	701103-2690614
【우편번호】	442-814
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 1028-12번지 401호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	전신애
【성명의 영문표기】	JUN, Shin Ae
【주민등록번호】	730805-2850510
【우편번호】	463-500
【주소】	경기도 성남시 분당구 구미동 하얀마을 주공5단지아파트 505-405
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

성향숙

【성명의 영문표기】

SEONG, Hyang Sook

【주민등록번호】

730219-2822329

【우편번호】

442-373

【주소】

경기도 수원시 팔달구 매탄3동 416

【국적】

KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인  
김학제 (인) 대리인  
문혜정 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

3 면 3,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

0 항 0 원

【합계】

32,000 원

【첨부서류】

1. 위임장\_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 화합물 반도체 나노결정의 표면 처리를 통한 양자효율 향상에 대한 것으로 보다 상세하게는, 결정으로 성장된 화합물 반도체 나노 입자의 표면을 환원제로 처리하여, 발광 파장 및 발광 파장의 분포와 같은 고유한 발광특성에는 변화를 주지 않고, 양자효율을 증가시키는 방법을 제공한다.

**【대표도】**

도 1

**【색인어】**

화합물 반도체, 나노결정, 양자점, 발광효율, 양자효율

**【명세서】****【발명의 명칭】**

화합물 반도체 나노결정의 표면 처리를 통한 양자효율 향상 {Improvement of Quantum Efficiency by Surface Treatment of Compound Semiconductor Nanocrystals}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 CdS 나노결정의 표면 처리 전후의 광 여기 발광 스펙트럼;

도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 CdS 나노결정의 표면 처리 전후의 자외선 분광 흡수 스펙트럼;

도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 CdS 나노결정의 고해상도 투과전자현미경 사진;

도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 CdS 나노결정 투과전자현미경 사진; 및

도 5는 본 발명의 실시예 4에서 제조된 전기 발광 소자의 발광 스펙트럼이다.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<6> 본 발명은 화합물 반도체 나노결정의 표면 처리를 통한 양자효율 향상에 관한 것으로, 보다 상세하게는 화학적 습식 방법에 의하여 제조된 화합물 반도체 나노결정에 있어서, 발광 파장 및 발광 파장의 분산도와 같은 발광 특성을 변화시키지 않고, 양자효율을 증진시키는 방법에 관한 것이다.

<7> 화합물 반도체 물질을 나노 크기의 결정으로 제조하게 되면 그 물질의 벌크 엑시톤 보어 반경(bulk exciton Bohr radius)보다 작은 영역에서 양자 제한 (quantum confinement) 효과를 나타내게 되고, 이러한 양자 제한 효과에 의하여 반도체 물질의 특성으로 나타나던 밴드 갭 에너지가 변화하게 된다. 원래의 화합물 반도체 물질이 가시광 영역에서 발광을 하는 경우, 나노 결정으로 만들어 크기를 줄여가면 특정한 크기 이하에서 밴드 갭 에너지가 변화하기 시작하여 에너지가 점점 증가하게 되고, 발광 영역이 청색 영역으로 이동하는 청색 천이(blue shift)가 관찰된다. 이러한 양자점(quantum dot) 물질의 특성을 이용하여, 물질 자체의 특성과, 구조, 형태, 크기를 조절하여 해당 밴드 갭을 조절하여 다양한 에너지 준위를 만들어 낼 수 있다.

<8> 최근에는 배위가 가능한 유기 용매에서 전구체 물질을 넣어 다양한 크기의 나노결정을 성장시키는 화학적인 습식 방법이 많이 시도되고 있다. 이 합성법에서는 결정이 성장되면서 유기 용매가 자연스럽게 양자점 결정 표면에 배위 되어 분산제의 역할을 하게 되어 양자점의 성장을 나노 크기로 조절하게 된다. 이 방법은 사용되는 전구체의 농도와 유기용매의 종류, 합성 온도와 시간 등을 변화시킴으로써 다양한 크기의 양자점을 합성할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 합성되는 양자점의 크기가 매우 작기 때문에 부피 대비 표면의 면적이 늘어나게 되고, 그에 따라 표면에 흠(defect)이 생기기 쉽고 이들이 에너지 밴드 갭 사이에 존재하는 다양한 에너지 트랩으로 작용하여 결국 양자점의 발광효율을 낮게 만들며, 작은 크기의 양자점을 합성하게 되면 이러한 현상은 더욱 더 심각하게 나타나게 된다.

<9> 양자점의 발광효율을 증가시키기 위하여 지금까지 보고된 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫번째는 안정한 유기 혹은 무기 물질로 양자점의 표면에 보호막을 씌우는 방법(surface passivation)이다. 양자점 표면을 둘러싸고 있는 유기 분산제의 종류에 따라 발광효율이 달라지며, 이에 대하여서는 트리 옥틸 포스포닉산(tri-octyl phosphonic acid)에 둘러싸

여진 CdSe 양자점의 표면을 알릴아민 (allylamine)이나 도데실아민(dodecylamine)으로 치환하면 발광효율이 40 내지 50% 증가한다는 보고가 있다. (Nano letters, 2001, 1, 207-211) 무기물 보호막은 유기물보다 훨씬 안정하고 그 효과가 뚜렷하여 더 많은 연구가 진행되어 왔다. 이들은 원래의 양자점인 코아(core) 부분과 무기물질 보호막인 셸(shell)로 이루어진 구조를 가지게 되는데, 미국 특허 제6,322,901호와 제6,207,229호에서는 발광 효율이 증가된 코아-셸 구조를 가지는 양자점 물질 및 그 제조방법에 대하여 기술하고 있다. 이렇게 형성된 코아-셸 구조의 화합물 반도체 양자점은 발광 효율이 30% ~ 50%까지 증가하는 것으로 보고되었다.

그러나, 이 방법은 합성과정보다 더 번거로운 코팅과정을 거쳐야 하며 코팅을 하는 과정에서 양자점의 발광 파장이 변화하고, 크기분포가 변화할 수 있어 발광 파장 분포가 더 넓어지는 단점을 가지고 있다. 그와 동시에 코아-셸 구조간의 격자간 불일치(mismatch), 셸의 두께가 두꺼워지면서 나타나는 interface strain 등으로 인하여 발광 효율이 오히려 감소할 수도 있으며, 코팅 공정 자체가 어렵고 재현성이 떨어질 뿐 아니라, 코아와 셸을 구성하는 물질의 특성에 따라 구성할 수 있는 물질에 제한이 있다. 두번째는 새로운 형태의 양자점 합성이다. 본 발명자는 최근에 좀 더 간단한 방법으로 합성되면서도 높은 발광효율을 가지는, 합금(alloy) 형태로 추정되는 양자점을 개발한 바 있다.(대한민국 특허출원 제2003-49547호) 이 방법은 두 개 이상의 같은 족 전구체를 다른 족 전구체와 함께 혼합물 형태로 동시에 유기용매에 가하여 반응시킴으로써 삼성분계 양자점을 합성하는 방법으로, 기존의 코아-셸 구조를 가지는 양자점 합성 방법에 비하여 쉽고 간편하면서도 발광효율을 매우 증진시키는 효과가 있다. 이와 유사하게 삼성분계 양자점의 합성시 합성 전구체들의 비율에 따라 균일한 합금 구조(homogeneous alloy)가 되기도 하고 조성의 변화율(gradient)을 가지기도 하는 양자점을 합성하였다는 보고

와 코아-셸 형태의 구조를 합성 한 후 높은 온도에서 열처리를 하여 높은 발광효율을 가지는 합금 형태의 양자점을 합성하였다는 보고가 있다(JACS, 2003, 125, 8589-8594.).

- <10> 앞에서 소개된 기존의 방법들은 모두 양자효율을 증진시키는 효과가 있으나, 특히 에너지가 높은 청색 영역에서 발광하는 양자점의 양자효율에 대한 보고는 전혀 없거나, 아주 낮은 것을 확인할 수 있고, 이것은 작은 크기의 양자점을 합성할 때 넓어지는 표면에 생성되는 에너지 트랩에 의하여 야기되는 문제는 해결되지 못하는 것으로 예측할 수 있다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

- <11> 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 모든 발광파장 영역에서 적용이 가능하며, 특히 청색 영역에서 발광하는 양자점에도 적용이 가능하고, 처리 후 발광특성이 변화되지 않으면서도 양자효율의 향상이 가능한 방법을 제공함을 목적으로 한다.
- <12> 본 발명의 다른 목적은 양자효율이 향상되도록 처리된 화합물 반도체 나노결정 및 이를 포함하는 유기전기 발광소자를 제공하는 것이다.
- <13> 즉, 본 발명의 하나의 측면은 화학적 습식 합성법에 의하여 제조된 화합물 반도체 나노결정을 환원제로 표면 처리 하여 양자효율을 향상시키는 방법에 관한 것이다.
- <14> 본 발명의 다른 측면은 환원제에 의해 표면처리된 화합물 반도체 나노결정에 관한 것이다.
- <15> 본 발명의 또 다른 측면은 다수개의 유기층 및 무기층으로 이루어진 전기발광 소자에 있어서, 발광층이 환원제에 의해 표면 처리된 화합물 반도체 나노결정을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자에 관한 것이다.



# 【발명의 구성 및 작용】

- <16> 이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <17> 본 발명이 적용되는 화합물 반도체 나노결정은 일반적으로 알려진 화학적 습식 합성법으로 제조되며, 이를 보다 상세하게 설명하면 하기와 같으나, 이러한 기재에 의해 그 제조방법이 제한되는 것은 아니다.
- <18> 화학적 습식 방법을 통하여 화합물 반도체 나노결정을 합성하기 위해서는 나노결정을 안정하게 분산시킬 수 있는 분산 용매를 사용한다. 이때 분산 용매가 가지는 특성은 화합물 반도체 나노결정의 표면에 배워할 수 있는 기능이 있어야 하고, 어느 정도의 벌키니스(bulkiness)를 가지고 있어 결정의 크기 성장 속도를 조절할 수 있도록 해야 하며, 결정 성장 온도에서 안정하게 존재하고, 나노결정과 배워된 상태로 나노결정을 분산시킬 수 있어야 한다. 이러한 분산 용매는 알킬 포스핀(alkyl phosphine), 알킬 포스핀 옥사이드(alkyl phosphine oxide), 알킬 아민 (alkyl amine) 등을 예로 들 수 있으며, 바람직하게는 포스핀(phosphine), 포스핀 옥사이드 (phosphine oxide), 또는 질소가 양자점의 표면과 배워하는 특성을 가지고 있고, 알킬(alkyl)기의 탄소수가 약 8~16개 정도인, 끓는 점이 높고, 거대한 (bulky) 알킬아민이 사용된다. 분산 용매는 동시에 한 가지 종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이러한 분산 용매는 공기 중에 비교적 안정하게 존재하지만, 온도가 높은 경우 산화되는 특성을 보일 수 있으므로 비교적 반응활성이 없는 분위기를 유지하기 위해 합성과정에서 질소나 아르곤 분위기를 유지할 필요가 있으며, 필요시 가압을 할 수도 있다.
- <19> 한편, 반도체 나노결정 제조시에는 결정 표면에 배워시켜 안정화하기 위한 목적으로, 선택적으로 분산제가 첨가될 수 있다. 이러한 분산제로는 구체적으로 탄소수 2 내지 18의 알킬카르복실산, 탄소수 2 내지 18의 알케닐카르복실산, 탄소수 2 내지 18의 알킬술폰산, 탄소수 2

내지 18의 알케닐술폰산, 탄소수 2 내지 18의 포스포닉산, 탄소수 2 내지 18의 알킬아민, 탄소수 2 내지 18의 알케닐아민 등을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 올레인산, 스테아르산, 팔미트산, 헥실 포스포닉산(hexyl phosphonic acid), n-옥틸포스포닉산, 테트라데실 포스포닉산, 옥타데실 포스포닉산, n-옥틸 아민, 헥사데실 아민 등의 물질을 이용한다.

<20> 반응은 적절한 용매와 분위기를 유지하고 반응계의 온도를 원하는 온도에 맞추어서 진행되는 데, 이때 반응계의 온도 분포가 없을수록 이상적이라고 할 수 있다. 결정이 성장하는 속도에 맞추어 반응의 온도를 설정하게 되는데 이것은 합성하고자 하는 물질에 따라 차이가 있을 수 있으며 통상 25~500℃ 더욱 바람직하게는 25~350℃ 사이가 된다. 반응계의 온도가 일정 수준에서 유지되면, 화합물 반도체의 전구체 물질을 주입하게 되는데, 이때 모든 전구체가 동시에 반응계로 주입될 수 있도록 속도를 조절하는 것이 중요한 인자가 된다. 화합물 반도체의 전구체는 일반적으로 금속전구체(metal precursor)와 카고제나이드 전구체(chalcogenide precursor)를 따로 첨가하여 반응시키는 방법이 기존에 많이 알려져 있는 방법이며 (J. Am. Chem. Soc. 115, 8706-8715 (1993)), 단일계 전구체를 사용하여 열분해시키는 방법도 사용할 수 있다(J. Mater. Chem., 9, 2433-2437 (1999)). 단일계 전구체를 사용하는 경우 용매로 전구체를 잘 녹여 분산시키며, 용매는 전구체 용액을 주입할 때 속도를 조절할 수 있도록 점도(viscosity)가 높지 않으며, 반응계에서 안정하게 존재하는 물질을 사용한다. 주로 피리딘(pyridine), 알킬아민(alkyl amine), 알킬포스핀(alkyl phosphine) 등을 사용한다. 전구체의 주입 후 전구체가 빠르게 반응계에 분산될 수 있도록 교반을 적절히 해주어야 하며, 반응 중 생기는 기체 등을 적절히 분출할 수 있도록 장치하여야 한다. 결정 형태의 양자점이 성장할 수 있도록 일정 시간을 유지하고 반응을 종료하거나, 코어-셸(core-shell) 형태의 양자점을 합성할 경우는 코어의 표면에 코팅하고자 하는 무기(inorganic) 물질의 전구체를 더 주입한다.

셀에 해당하는 전구체를 주입할 경우는 모든 물질이 따로 핵을 생성하지 않고 이미 생성된 코아(core)의 표면 위에 도포(deposition)가 되도록 반응계 내에서 일정 농도를 넘지 않도록 천천히 주입하는 것이 중요하다.

<21>        나노결정의 결정 성장을 멈추기 위해서는 반응계의 온도를 급격히 낮추어야 하는데, 이것을 위해서 끓는 점이 낮은 유기용매를 더하여 용매의 증발(vaporization) 에너지로 열을 흡수하여 결정성장을 멈출 수 있다. 투입된 용매의 양을 조절하여 반응계를 일정한 온도 이하로 낮추어 결정의 성장을 종료(quenching)시킬 수 있게 된다. 이렇게 합성된 나노결정은 콜로이드 상태로 용매 내에 분산되어 있으므로, 원심분리를 통하여 용매로부터 양자점을 분리해 낼 수 있다.

<22>        합성된 화합물 반도체 나노결정은 반응 조건에 따라 여러 가지 형태를 얻을 수 있는데, 구(sphere), 막대(rod), 트리포드(tripod), 테트라포드(tetrapod), 입방체(cube), 박스(box), 별(star) 형태 등으로 얻을 수 있고, 고분해능 투과전자현미경(HRTEM)을 사용하여 양자점의 형태와 결정면 표면 등을 분석할 수 있다.

<23>        본 발명에서는 상기와 같이 습식합성법으로 제조된 화합물 반도체 나노결정을 환원제로 처리하여 표면에 존재하는 분산제와 나노결정의 표면에서 산화 환원 반응을 일으켜 발광효율을 향상시킨다.

<24>        본 발명의 방법은 화합물 반도체 나노결정의 종류에 제한되지 않고 적용가능하나, 구체적으로는 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, GaN, GaP, GaAs, InP, InAs 등으로 이루어진 화합물 반도체 나노결정에 적용될 수 있다. 한편 코아-셀 구조의 나노결정 또는 합금형태의 나노결정에도 제한되지 않고 적용가능하다. 이러한 화합물 반도체 나노결정의 발광 영역은 통상적으로 300nm 내지 1300nm 범위이다.

- <25> 환원제로는 나트륨 보로하이드라이드(sodium borohydride), 리튬 보로하이드라이드(lithium borohydride), 리튬 알루미늄하이드라이드(lithium aluminumhydride) 등과 같이 하이드라이드 이온( $H^-$ )를 제공할 수 있는 모든 종류의 염과, 하이드라진(hydrazine) 등의 유기 환원제와, 수소, 황화수소, 암모니아 등과 같이 환원분위기를 조성할 수 있는 모든 가스와 그 가스를 녹인 용액 등이 사용될 수 있다.
- <26> 표면 처리시 나노결정과 투입되는 환원제의 무게 비는 1:10 내지 10:1의 범위인 것이 바람직하다. 이 범위를 벗어나는 경우 환원제에 의한 산화 환원의 반응 정도가 분산제 및 나노결정의 표면처리에 부족하거나, 환원제에 의하여 결정의 표면을 오염시킬 수 있는 문제점이 있다.
- <27> 표면 처리시 사용가능한 용매로는 톨루엔, 클로로 벤젠 등의 방향족 용매와, 헥산, 옥탄 등의 노말 알칸 용매, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름 등의 비극성 용매 또는 에탄올, 프로판올, 부탄올 등의 알코올, 다이메틸 포름아마이드, 테트라 하이드로 퓨란 등의 극성 용매 등을 예로 들 수 있다.
- <28> 표면 처리 온도는 0 내지 100℃, 바람직하게는 10 내지 50℃ 이다. 온도가 100℃를 초과하면 양자점들끼리 뭉치기 쉽고, 0℃ 미만인 경우 반응속도가 너무 낮아 바람직하지 못하다. 처리 효과가 나타나는 시간은 양자점의 종류에 따라 차이가 있으며 대략 1초에서 2일 정도이다. 시간이 상기 범위를 벗어나면 충분한 반응이 일어나기 부족하거나, 침전이 일어날 수 있다.
- <29> 본 발명의 처리방법에 의하면 화합물 반도체 나노 결정의 양자효율이 바람직하게는 30% 이상, 보다 바람직하게는 85% 까지 향상될 수 있다.

<30> 한편, 본 발명에 의해 표면 처리된 나노결정은 디스플레이, 센서, 에너지 분야 등과 같은 분야에 다양하게 응용될 수 있고, 특히 가시광 영역에서 순수한 스펙트럼을 얻을 수 있으므로, 전기 발광 소자의 발광 층 형성 시 유용하다. 이러한 반도체 나노결정을 발광 층에 도입하고자 하는 경우에는 진공 증착법, 스퍼터링법, 프린팅법, 코팅법, 잉크젯방법, 전자빔을 이용한 방법 등을 이용할 수 있다. 여기에서 반도체 나노결정 발광층의 두께는 5 내지 100 nm인 것이 바람직하다.

<31> 이러한 전기발광 소자는 통상적으로 알려진 양극/발광층/음극, 양극/버퍼층/발광층/음극, 양극/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/전자전달층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/정공차단층/음극 등의 구조로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

<32> 이때 상기 버퍼층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜 (polythiophene), 폴리아닐린 (polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌 (polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

<33> 상기 정공전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리티리페닐아민(polytriphenylamine)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

<34> 상기 전자전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리옥사디아졸(polyoxadiazole)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

<35>       상기 정공차단층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 LiF, BaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

<36>       본 발명의 무기 유기 혼합물 전기 발광 소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 발광 재료를 이용한 유기 전기발광 소자의 제작방법에 따라 제작될 수 있다.

<37>       이하에서 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

<38> 실시예 1: CdS 나노결정의 합성 및 표면 처리

<39>       트리 옥틸 아민(trioctyl amine, 이하 TOA로 나타냄) 16g, 올레인산 1.9g, 및 카드뮴 옥사이드 1.6mmol을 동시에 환류 콘덴서가 설치된 125ml 플라스크에 넣고, 교반 하면서 온도를 300℃로 상승시켰다. 이와 별도로 S 분말을 TOP에 녹여서 S 농도가 약 0.1M 정도인 S-TOP 착물 용액을 만들고, 이 S-TOP 용액 1.0ml를 상술한 반응 혼합물에 빠른 속도로 주입하고, 교반하면서 반응 시간을 약 2분으로 유지하였다. 반응혼합물의 반응이 종결되면, 반응 혼합물의 온도를 가능한 빨리 상온으로 떨어뜨리고, 비용매(non solvent)인 에탄올을 부가하여 원심 분리를 실시하였다. 원심 분리된 침전물을 제외한 용액을 데칸트해서 버리고, 침전물을 톨루엔 8ml에 분산시켰다. 이렇게 만들어진 CdS 톨루엔 용액 중 1ml를 따로 취해 0.02g의 NaBH<sub>4</sub>를 넣고 상온에서 약 30분간 교반하여 처리하였다.

<40>       처리 전 후의 광 여기 발광 스펙트럼(photoluminescence spectrum)과 자외선 분광 흡수 스펙트럼을 측정하여 도 1 및 도 2에 나타내었다. 도 1에서 발광 파장은 490nm에서 나타났고,

FWHM은 25nm 정도로 나타났다. 도 1로부터 표면 처리를 통하여 발광 파장이나 발광 파장의 분포 등이 차이를 보이지 않고, 스펙트럼의 강도(intensity)가 크게 증가 된 것을 알 수 있다. 도 2로부터는 표면 처리를 통하여서는 흡수도의 차이가 크게 나타나지 않고, 비슷한 형태의 흡수 스펙트럼을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이 때 표면 처리 전후의 발광 효율은 10%에서 85%로 크게 향상된 것을 확인하였다.

- <41> 도 3은 환원제 처리 후 CdS 나노결정의 고해상도 투과전자현미경 사진(HR-TEM, Scale bar=5nm)이며, 이로부터 전체적인 입자가 균일한 결정 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있다. 도 4는 환원제 처리 후 CdS 나노결정을 건조하여 분말 상태로 촬영한 투과전자현미경 사진(TEM, Scale bar=20nm)이며, 이로부터 나노결정의 크기 분포가 일정하여, 건조 시 육방형 정렬 구조(hexagonal packing)을 자연스럽게 이루고 있음을 확인할 수 있다.

#### <42> 실시예 2: CdTe 나노결정의 합성 및 표면 처리

- <43> TOA 16g, 올레인산 0.5g, 및 카드뮴 아세테이트 0.2mmol을 동시에 환류 콘덴서가 설치된 125ml 플라스크에 넣고, 교반하면서 온도를 180℃로 상승시켰다. 이와 별도로 Te 분말을 TOP에 녹여서 Te 농도가 약 0.2M 정도인 Te-TOP 착물 용액을 만들었다. 이 Te-TOP 용액 0.5ml를 상술한 반응 혼합물에 빠른 속도로 주입하고, 교반 하면서 반응 시간을 약 30 초로 유지하였다. 반응혼합물의 반응이 종결되면, 반응 혼합물의 반응온도를 가능한 빨리 상온으로 떨어뜨리고, 비용매인 에탄올을 부가하여 원심 분리를 실시하였다. 원심 분리된 침전물을 제외한 용액은 데칸트해서 버리고, 침전물은 톨루엔 5ml에 분산시켰다. 이렇게 만들어진 CdTe 톨루엔 용액 중

1ml를 따로 취해 0.02g 정도의  $\text{NaBH}_4$ 를 넣고 상온에서 약 10분간 처리하였다. 처리 전 후의 광 여기 발광 스펙트럼(photoluminescence spectrum)을 측정하였고, 그 결과 발광 파장은 모두 622nm에서 나타났고, FWHM은 60nm 로 나타났다. 처리 전후의 광 여기 발광 효율은 약 5배 증가하였다.

#### <44> 실시예 3: CdSeS 나노결정의 합성 및 표면 처리

<45> TOA 16g, 올레인산 0.5g, 및 카드뮴 옥사이드 0.4mmol을 동시에 환류 콘덴서가 설치된 125ml 플라스크에 넣고, 교반하면서 온도를 300℃로 상승시켰다. 이와 별도로 Se 분말을 TOP에 녹여서 Se 농도가 약 0.25M 정도인 Se-TOP 착물용액을 만들고, S 분말을 TOP에 녹여서 S 농도가 약 1.0M 정도인 S-TOP 착물용액을 만들었다. 상기 교반되고 있는 반응 혼합물에 S-TOP 착물 용액 0.9ml와 Se-TOP 착물 용액 0.1ml의 혼합물을 빠른 속도로 주입하고 4분 정도 더 교반시켰다. 반응혼합물의 반응이 종결되면, 반응 혼합물의 반응온도를 가능한 빨리 상온으로 떨어뜨리고, 비용매인 에탄올을 부가하여 원심 분리를 실시하였다. 원심 분리된 침전물을 제외한 용액은 데칸트해서 버리고, 침전물은 톨루엔 10ml에 분산시켰다. 이렇게 만들어진 CdSeS 톨루엔 용액 중 1ml를 따로 취해 0.02g 정도의  $\text{NaBH}_4$ 를 넣고 상온에서 약 30분간 처리하였다. 처리 전 후의 광여기 발광 스펙트럼(photoluminescence spectrum)을 측정한 결과 발광 파장은 552nm에서 나타났고, FWHM은 40nm 정도로 나타났다. 처리 전후의 광 여기 발광 효율은 약 3배 증가하였다.

#### <46> 실시예 4: CdSe 나노결정의 합성 및 표면 처리



<47> TOA 16g, 올레인산 0.5g, 및 카드뮴 옥사이드 0.4mmol을 동시에 환류 콘덴서가 설치된 125ml 플라스크에 넣고, 교반하면서 온도를 300℃로 상승시켰다. 이와 별도로 Se 분말을 TOP에 녹여서 Se 농도가 약 1M 정도인 Se-TOP 착물용액을 만들었다. 상기 교반되고 있는 반응 혼합물에 Se-TOP 착물 용액 1ml의 혼합물을 빠른 속도로 주입하고 1분 정도 더 교반 시켰다. 반응 혼합물의 반응이 종결되면, 반응 혼합물의 반응온도를 가능한 빨리 상온으로 떨어뜨리고, 비용매인 에탄올을 부가하여 원심 분리를 실시하였다. 원심 분리된 침전물을 제외한 용액은 데칸트해서 버리고, 침전물은 톨루엔 10ml에 분산시켰다. 이렇게 만들어진 CdSe 톨루엔 용액 중 1ml를 따로 취해 0.02g 정도의  $\text{NaBH}_4$ 를 넣고 상온에서 약 30분간 처리하였다. 처리 전 후의 광여기 발광 스펙트럼을 측정한 결과 발광 파장은 모두 520nm에서 나타났고, FWHM은 각각 35nm 정도로 나타났다. 처리 전후의 광 여기 발광 효율은 약 7배 증가하였다.

<48> 실시예 5: 표면 처리한 CdS 나노결정을 이용한 전기 발광 소자의 제작

<49> 패터닝된 있는 ITO 기판 상부에 정공 전달층으로

PEDOT(Poly-3,4-Ethylenedioxythiophene)을 50nm 두께로 스핀 코팅하여 110℃에서 10분간 열처리 하고, 그 위에 표면 처리한 CdSe 농도 1 중량%로 제조된 클로로벤젠 용액을 스핀 코팅한 후, 이를 건조하여 10nm 두께의 발광층을 형성하였다. 상기 발광층 상부에  $\text{Alq}_3$  (tris(8-hydroxyquinoline) aluminum)를 증착하여 40nm 정도의 전자수송층을 형성하고, 다시 LiF를 1nm 두께로 증착하고, 알루미늄을 200nm 두께로 증착하여, 전기 발광 소자를 완성하였다. 제조된 전기발광 소자의 전기발광 스펙트럼을 측정하여 이를 도 5에 나타내었다.

발광 파장은 약 520nm에서 나타났고, FWHM은 약 40nm이며, 밝기는  $10\text{Cd/m}^2$ , 장치의 효율은 0.1% 정도였다.

#### 【발명의 효과】

<50> 본 발명에 의하면 화학적 습식 합성법으로 합성한 화합물 반도체 나노결정을 간단한 표면 처리를 통하여 발광 효율을 증가시킬 수 있다. 이렇게 처리된 반도체 나노결정은 발광 영역 300nm 내지 1300nm에서 발광 효율이 우수하여, 디스플레이, 센서, 에너지 분야 등과 같은 분야에 다양하게 응용될 수 있다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

화학적 습식 합성법에 의하여 제조된 화합물 반도체 나노결정을 환원제로 표면 처리하여 양자효율을 향상시키는 방법.

**【청구항 2】**

제 1항에 있어서, 상기 반도체 나노결정이 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, GaN, GaP, GaAs, InP, 및 InAs로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질로 이루어진 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 3】**

제 2항에 있어서, 상기 화합물 반도체가 코어-셸 구조 또는 합금 형태인 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 4】**

제 1항에 있어서, 상기 환원제로는 하이드라이드 이온( $H^-$ )를 제공할 수 있는 염, 유기 환원제, 환원성 가스 또는 상기 가스를 녹인 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 5】**

제 1항에 있어서, 나노결정의 표면이 유기 분산제에 의하여 배위되어 분산제와 친화력있는 용매에 나노결정이 분산된 상태에서 환원처리되는 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 6】**

제 5항에 있어서, 상기 분산제가 탄소수 2 내지 18의 알킬카르복실산, 탄소수 2 내지 18의 알케닐카르복실산, 탄소수 2 내지 18의 알킬술폰산, 탄소수 2 내지 18의 알케닐술폰산, 탄

소수 2 내지 18의 포스포닉산, 탄소수 2 내지 18의 알킬아민, 및 탄소수 2 내지 18의 알케닐아민로 이루어진 군으로부터 선택된 일종 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 7】**

제 5항에 있어서, 상기 분산제가 올레인산, 스테아르산, 팔미트산, 헥실 포스포닉산(hexyl phosphonic acid), n-옥틸포스포닉산, 테트라데실 포스포닉산, 옥타데실 포스포닉산, n-옥틸 아민 및 헥사데실 아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 8】**

제 1항에 있어서, 상기 나노결정과 환원제의 무게비가 1:10 내지 10:1인 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 9】**

제 1항에 있어서, 상기 나노결정의 표면 처리가 0 내지 100℃에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 10】**

제 1항에 있어서, 상기 나노결정의 표면 처리가 1초 내지 2일 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 11】**

제 1항에 있어서, 상기 나노결정이 구형, 막대형, 트리포드(tripod)형, 테트라포드(tetrapod)형, 입방체(cube)형, 박스(box)형 또는 스타(star)형인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 12】

제 1항에 있어서, 상기 나노결정의 크기가 1 내지 50nm인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 13】

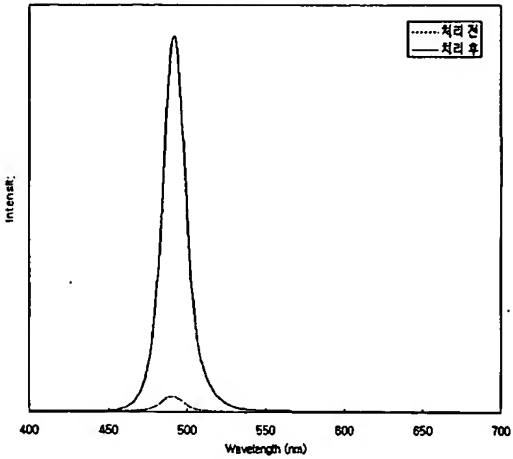
환원제에 의해 표면처리된 화합물 반도체 나노결정.

【청구항 14】

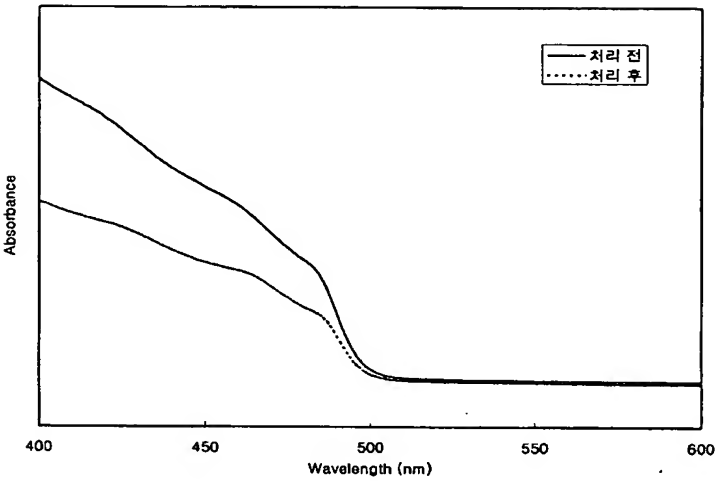
다수개의 유기층 및 무기층으로 이루어진 전기발광 소자에 있어서, 발광층이 환원제에 의해 표면처리된 화합물 반도체 나노결정을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

【도면】

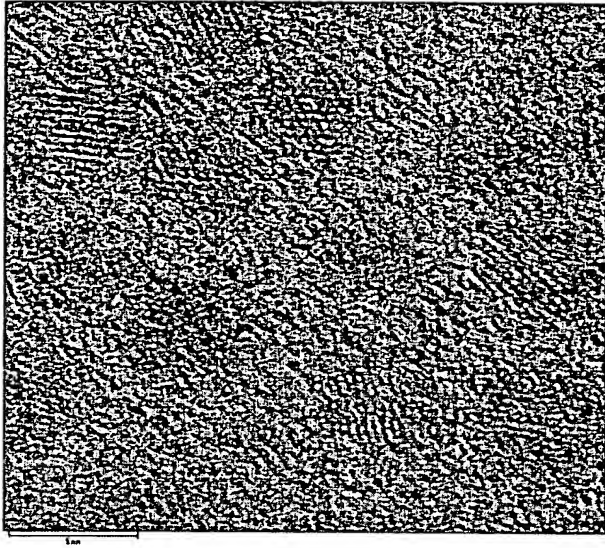
【도 1】



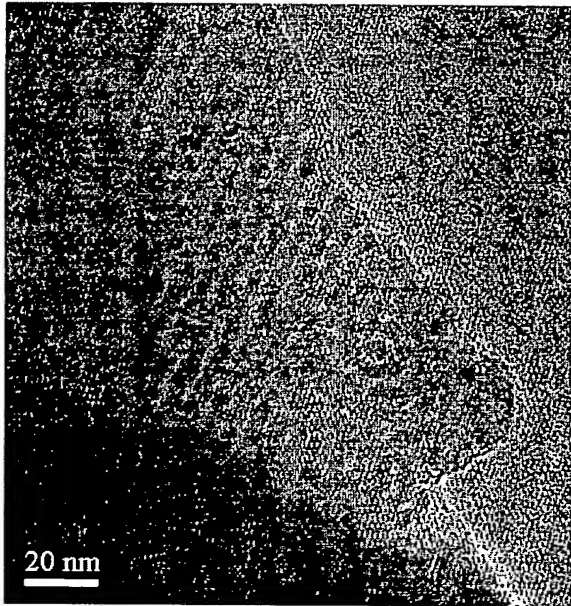
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5】

